

燃煤电厂汞减排措施探讨

许月阳, 王宏亮, 薛建明, 管一明, 王 铮, 刘 珺

(国电科学技术研究院(国电环境保护研究院), 江苏 南京 210031)

摘 要: 本文介绍了燃煤汞污染的排放形态及特征、控制要求及标准、控制技术及水平、我国汞污染控制进程和排放现状, 我国燃煤电厂汞污染控制面临的问题, 并从设计、运行、管理、技术革新等方面提出了相应对策和措施, 为燃煤电厂汞污染控制技术选择提供参考。

关键词: 燃煤电厂; 汞; 减排; 措施

汞是火电厂继烟尘、SO₂、NO_x后要严格控制的污染物。其对环境造成的污染主要来源于天然和人为两方面。其中人为排放约占 3/4, 而通过煤燃烧释放的汞占人为排放总量的 60%^[1]。汞的高电离势特性决定了汞易以原子形态存在, 因而易迁移难富集, 利用一般的污染物控制装置无法有效捕捉而排入大气, 其远距离传输、持久性、生物累积、遗传毒性造就了其成为全球性污染物的典型特点。

1 排放形态及特征

燃煤烟气中汞的排放有元素态 (Hg⁰)、氧化态 (Hg²⁺)、颗粒态 (Hg^p) 三种形态^[2]。

元素态汞, 又称单质汞, 是燃煤烟气中汞的主要形式之一, 它具有较高的挥发性, 几乎不溶于水, 在大气中停留时间长达 0.5~2 年, 它是最难控制的形态之一, 也是燃煤烟气脱汞的难点, 在一定条件下可以被吸附在固体表面, 在电除尘中可被部分捕集, 主要取决于温度及飞灰特性, 湿法脱硫系统对其洗涤效率极低。

氧化态汞, 存在形式为 HgX₂, 理想的阴离子为卤素, 具有水溶性和挥发性, 容易被吸附, 较易在电除尘中被除去, 受温度及飞灰特性影响显著, 较易通过湿法脱硫洗涤除去, 在其浓度比较高的情况

下, 可采用硫化物使汞稳定后脱除。

颗粒态汞, 容易被吸附和荷电, 在大气中停留时间短, 易被电除尘器除去, 效果也取决于温度及飞灰特性。

对于煤粉炉, 煤炭在高温燃烧时, 煤中 98%-99% 的汞以气态元素汞的形式释放到烟气中, 仅有 1%-2% 进入锅炉底渣。

影响汞形态转化的主要因素有: 煤中氯含量、溴含量、硫含量等, 其中氯含量最为关键。我国原煤中平均氯含量为 436mg/kg, 低于美国的 628 mg/kg, 对我国燃煤电厂汞排放形态产生极大影响。此外, 烟气成分、飞灰特性、温度变化、烟气治理设施的配置情况等等对汞的排放形态也有着重要的影响。

2 控制要求及标准

2.1 国际控制要求及标准

联合国环保署牵头已经完成了 4 次国际汞减排约束性谈判, 拟于 2013 年形成全球的约束性控汞法律, 美国、欧盟、加拿大等已经立法制定并明确了关于在燃煤电厂限制汞排放的具体要求和时间表。典型国家和地区的汞污染排放限值折算情况见表 1, 我国的排放标准与欧盟比较接近。

表 1 中国及部分发达国家和地区排放限值及控制手段

| 美 国 ^[3] | 加拿大 ^[4] | 欧盟 ^[5] | 中国 ^[6] |
|---|--------------------|-------------------|-------------------|
| a、现役机组, 燃煤热值≥19305kJ/kg时, 入炉煤汞要求不大于 0.430μg/kJ, 出口限值 0.8 lb /TWh折算约 0.000272mg/m ³ | | | |
| b、现役机组, 燃煤热值<19305kJ/kg时, 入炉煤汞要求不大于 4.729μg/kJ, 出口限值 200 lb/TWh折算约 0.068mg/m ³ | | | |
| c、新建机组, 燃煤热值≥19305kJ/kg时, 出口限值 0.011lb/TWh折算约 0.0000034mg/m ³ | | | |
| d、新建机组, 燃煤热值<19305kJ/kg时出口限值 40lb/TWh折算约 0.0136mg/m ³ | | | |
| 最佳可行技术 | | | |
| | | 协同控制 | 协同控制→单项控制 |

2.2 我国标准及控制情况

我国有许多大学和科研院所从事汞污染的测量和控制研究,并开展系列国际交流与合作工作。近年来,随着环保要求的日益严格,我国燃煤汞污染控制已经逐渐提上控制日程,2011年我国新修订颁布的火电厂大气污染物排放标准GB13223-2011也首次将大气汞排放浓度纳入约束性指标要求,明确不得超过 $0.03\text{mg}/\text{Nm}^3$ 。我国汞排放控制标准的发展历程见图1。

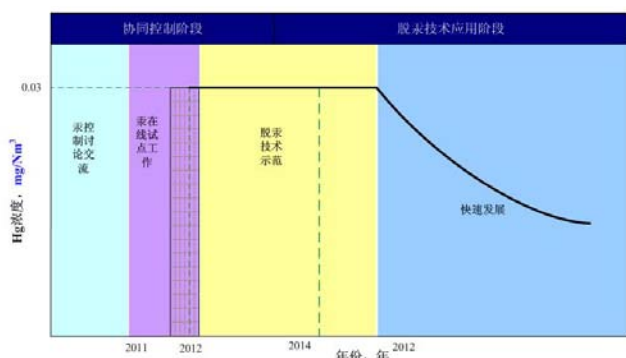


图1 我国汞排放标准的发展历程

与此同时,汞排放规律的相关研究工作已经全面启动,在电力行业开展了16个典型电厂的汞监测试点工作,并有选择地推进汞减排技术的试点和示范工作。根据当前环保发展的趋势,研究燃煤电厂汞污染控制措施是当前面临的迫切任务之一。

3 我国燃煤电厂汞排放情况

燃煤烟气中的主要以气态元素态汞(Hg^0)、气态二价汞(Hg^{2+})和颗粒态汞(Hg^p)三种形态存在。随着烟气的冷却,部分 Hg^0 和 Hg^{2+} 会发生凝聚或者被吸附到颗粒物表面。现有环保设施包括SCR、ESP或FF、FGD等对烟气汞都有一定的协同控制作用。

目前,我国电力行业尚未公开发布燃煤汞排放的数据。根据中国电力企业联合会与清华大学共同承担的联合国环境规划署《中国燃煤电厂大气汞排放》项目,2005年中国燃煤电厂大气汞排放估算值为108.6 t,2008年排放量降至96.5t^[7]。随着《火电厂大气污染物排放标准》(GB13223-2011)的修订颁布,脱尘、脱硫、脱硝效率将在现有的基础上进一步提高,现有环保设施对汞的协同控制作用进一步增强。

4 汞污染控制技术现状

目前,燃煤电厂汞污染的控制方法大致可以分为三类,具体见图2。

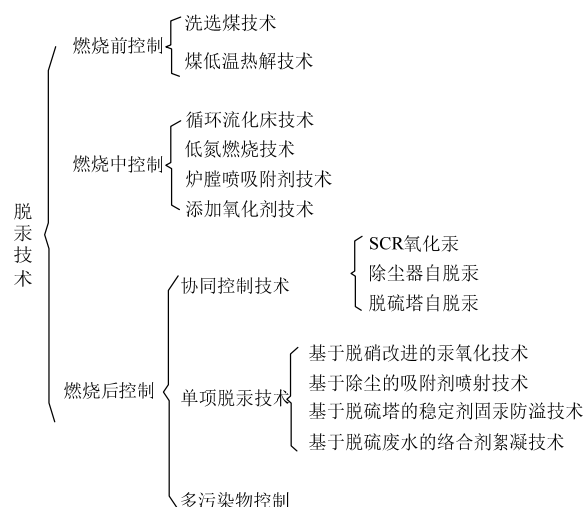


图2 汞污染控制技术分类图

燃烧前控制主要包括洗煤技术和低温热解过程。燃烧中控制主要通过改变燃烧工况、改进燃烧技术和在炉膛中喷入添加剂实现对汞排放的控制。燃烧后控制主要是分为现有设施的协同控制技术、基于现有设施或独立的单项脱汞技术,如活性炭、飞灰、钙基吸收剂以及一些新型吸收剂来减少汞的排放;或结合现有设施通过添加氧化剂、吸附剂、稳定剂、络合(螯合)剂的方式脱汞;亦或电催化、等离子等特殊氧化配合洗涤脱汞技术。目前,国外只有部分国家燃煤电厂采用单项技术脱汞,主要以活性炭喷射技术为主,如美国。绝大部分国家主要是利用现有的烟气除尘、脱硫、脱硝等装置进行协同脱汞控制^[8]。

5 我国燃煤电厂面临的问题

5.1 排放状况尚不清楚

我国燃煤电厂汞污染控制及减排工作刚开始起步,汞污染控制相关标准体系正在酝酿中,相应的机制尚未形成。多数电力企业尚未建立相应的监控机制和设施,基础数据薄弱、监测信息不充分,导致基本底数不清,对自身源头状况产生过程、排放现状、排放规律缺乏了解和认识。迫切需要通过监测摸底、宣传交流以提高认识、未雨绸缪,为今后汞污染控制打好基础。

5.2 控制机制尚未形成

新标准的修订实施虽然提出来 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ 排放限值,而目前相应的监测手段、监控设施、管理监

督制度和机制尚未健全,国外的监测仪器、管理技术、控制经验的引入尚有一个消化吸收和国情适应性的过程。

5.3 控制技术尚需验证

我国汞污染控制研究已经起步,但技术应用于生产尚需要一个过程,直接引进技术也因为国情差异,如电厂的燃煤、工况、管理文化,监管文化的不同,需要通过试点,建立示范工程加以验证,有一个选择、消化、吸收的过程。

5.4 应用条件存在差异

5.4.1 燃煤特性差异

根据调研分析,目前国外,以美国最为典型,多数电厂燃用的煤种为高氯、低硫、低灰份煤种,而我国目前燃煤呈现低氯、高硫、高灰份特性,煤质差异导致燃烧后的烟气存在氯、SO₂、粉尘浓度等诸多烟气特性不同,尤其是除尘器前的烟尘浓度甚至是美国的 2~3 倍,飞灰特性也存有差异,则国外控制技术和产品是否适应国内的煤质需要进一步研究。

5.4.2 工况及负荷特性差异

我国煤炭的市场化导致电厂基本无法燃用设计煤种或与设计相近煤种,多数电厂燃煤来源广泛,煤质的多变也是技术引进及应用面临的现实问题。此外,近年来我国火电发展迅速,许多地区机组负荷不足,机组调峰频繁,负荷波动较大,工况的复杂多变,也会给设计、运行、维护带来很多困难。

目前,我国火电生产运行面临很高的成本压力,燃煤掺烧是各家电厂控制成本的基本手段之一,然而各种掺烧,如褐煤掺烧、泥煤掺烧,势必导致烟气量、粉尘、飞灰特性等一些列复杂变化,这对采用燃煤添加剂或喷射吸附剂脱汞势必有着直接的影响。

5.5 潜在二次污染问题

目前,各种脱汞技术的副产物主要有三个去向:灰渣、脱硫石膏、脱硫废水处理后的污泥。石膏和灰渣主要用于建材行业,如果作为熟料添加剂则汞溢出或浸出的可能性很小,如果用于烧制水泥、砖等,二次回窑,则汞会再次释放出来。脱硫废水处理后的污泥应按相应要求进行填埋和处理,以防止汞等重金属的再次溢出。

因此,燃煤电厂脱汞技术及除汞产品应考虑副产物利用及防止二次溢出的措施。

此外,国外,溴、溴化氢属于危险品,是否涉及溴、溴化氢的逃逸问题,也需要进一步研究。

5.6 对电厂运行的影响

采用燃煤添加剂技术,一般添加有较强氧化性的溴、溴化钙等溴素,溴素在燃烧及燃烧后随烟气的迁移过程中,因其有较强的氧化性,可能会存在腐蚀问题,具体对锅炉及其后续设备的影响有多大,需要通过跟踪研究与示范验证。

活性碳喷射技术,因活性碳的添加会影响飞灰的综合利用,并涉及运行成本问题,活性碳的配方和添加量非常重要。

采用飞灰改性、或其他配方的添加剂或吸附剂,其相对用量较大,如果加在煤中或炉膛中,可能会对锅炉燃烧效率产生影响;如果用于除尘器前喷射吸附脱汞会增加除尘器入口烟尘浓度,增加除尘系统除尘压力,部分现有机组脱汞,可能会提出新的除尘改造要求。

汞减排技术在国外进入实际商业应用时间很短,现有各种汞减排技术对燃煤电厂的生产运行有多大影响有待进一步研究和探讨。

6 应对措施

6.1 加强基础研究,掌握排放特性

应加强基础研究,通过系统测试、试验把握燃煤电厂汞污染的产生、排放、迁移整个生命周期全过程的特性,为我国汞污染控制政策标准的制定、电厂最佳控制技术的选择提供参考。

6.2 抓紧源头控制,推进节能减排

加强燃料采购控制、尽可能采用低汞煤、通过节能减排技术改造提高发电效率、降低煤耗,少耗煤则少排污。

6.3 充分利用现有设施协同控制

通过低氮燃烧、燃烧调整、配煤掺烧等方式减少汞的产生量、提高 SCR 对汞的氧化率、适度控制飞灰残炭量、提高除尘器对易富集汞的超细粉尘捕集率、配合以脱硫洗涤,通过燃烧、脱硝、除尘、脱硫等现有设施实现对汞污染最大限度的协同控制

6.4 优先采用新型燃煤发电技术

对新建机组优先选用超临界、超超临界发电技术、IGCC 等新型、高效、低污染发电技术、少用煤、高效率利用煤则可减少汞等污染物的排放。

6.5 积极开展单向脱汞技术与示范

如果通过前面几种方法尚不能达标,建议优先考虑国际上已经进入商业应用的煤基添加剂技术、活性炭喷射技术。活性炭喷射通过将在除尘设备前向烟气中喷射粉末状活性炭,烟气中大部分的汞将吸附在活性炭颗粒上,经除尘器时被除去,从而实现汞的减排。

建议结合国内煤种、工况及副产品应用等实际情况,大力推进此类脱汞技术的国产化,开发吸附剂用量少、或可替代的不影响飞灰品质的适合我国国情的吸附剂喷射脱汞工艺及产品。

6.6 大力推进多污染物联合控制技术开发

6.6.1 改进脱硫技术实现多污染控制技术

(1) 干法脱硫脱硝脱汞一体化

针对烟气循环流化床脱硫,在脱硫塔前添加氧化剂或添加剂,促进NO_x和汞的氧化,再通过氧化钙吸附吸收流化床层实现SO₂、高价态氮氧化物吸收反应、不同形态汞的吸附反应,超细颗粒的吸附,再辅以电除尘或布袋捕集,从而实现脱硫脱汞脱硝一体化,脱硫率 90-98%,脱汞率 0-95%。

(2) 传统石灰石-石膏湿法脱硫脱硝脱汞一体化

在石灰石-石膏湿法脱硫塔前添加氧化剂,氧化NO_x和Hg,再通过脱硫塔洗涤同时脱除SO₂、NO_x、汞,洗涤后汞多数进入脱硫废水系统,集中处理。

(3) 氨法脱硫脱硝脱汞一体化

氨法脱硫前添加氧化剂,将NO_x氧化为NO₂,氧化剂及NO₂可将Hg⁰氧化成Hg²⁺,在脱硫塔内同时脱除SO₂、NO_x、Hg,最终经过浓缩结晶得到硫酸、硝铵化肥,并回收大部分汞。

6.6.2 改进 SCR 催化剂实现多污染物控制

对现有SCR催化剂进行改进,选择性催化还原脱硝的同时,催化氧化Hg⁰,在后续工艺中洗涤脱除Hg²⁺,实现多污染物联合脱除。

6.6.3 低温 SCR 多污染物脱除技术

低温SCR喷氨催化还原脱硝,吸附SO₂与氨反应生成硫酸铵,同时吸附脱除脱汞。

6.6.4 新型多污染物控制技术

积极开展电催化氧化技术、等离子技术、臭氧技术等新型多污染物联合控制技术,以进一步降低设备造价及运行成本,

(1)鉴于燃煤烟气中汞的浓度低、污染危害大、难脱除的特点,而现有脱硝、除尘、脱硫设施均附带有一定的脱汞贡献,因此利用现有设施的协同除汞控制技术和基于现有设施的专门脱汞技术应是我国现有机组应优先考虑的应对措施。

(2)技术引进与自主研发同步进行,从燃烧至排放整个工艺流程上多点切入,新型燃烧、独立减排、协同控制、联合脱除、综合治理全面突破,建立高效率、低排放、经济运行、无二次污染的汞污染控制与减排技术体系。

(3)我国在汞污染控制技术研发和引进时,应借鉴欧美市场所采用各种脱汞技术和各种脱汞产品,如燃煤添加剂和喷射吸附剂、稳定剂、络合剂、螯合剂等,充分考虑我国燃煤、运行工况等特点,开发有中国特色脱汞工艺和产品。

(4)建议出台相关排放指标、技术标准、扶持政策,尽快建立完善相应的监测、统计、核算标准,我国急需填补相应的政策、法规、标准和技术体系空白,启动开展相关控制技术研究和工程示范。

参考文献:

- [1] UNEP, 燃煤设施汞减排最佳工艺指南[Z]. 2009.
- [2] 王立刚,刘柏谦.燃煤汞污染及其控制[M].北京:冶金工业出版社,2008.
- [3] US. ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY 40 CFR Parts 60 and 63 [EPA-HQ-OAR-2009-0234; EPA-HQ-OAR- 2011-0044, FRL-9286-1] RIN 2060-AP52. National Emission Standards for Hazardous Air Pollutants From Coal- and Oil-Fired Electric Utility Steam Generating Units and Standards of Performance for Fossil-Fuel-Fired Electric Utility, Industrial-Commercial-Institutional, and Small Industrial-Commercial-Institutional Steam Generating Units. 2011. 03, 76 (85): 25072.
- [4] 欧盟.大型燃烧装置大气污染物排放限值指令[Z].2011.11
- [5] Canada.MERCURY INFORMATION CLEARINGHOUSE , QUARTER 7 – MERCURY REGULATIONS IN THE UNITED STATES: FEDERAL AND STATE, 2005.7
- [6] GB13223-2011,火电厂大气污染物排放标准[S].
- [7] 中国电力企业联合会/美国环保协会.中国燃煤电厂大气污染物控制现状 2010[M].北京:中国电力出版社,2010.
- [8] 许月阳,薛建明,管一明,等.燃煤电厂汞污染控制技术研究[J].中国电机工程学报, 2011 (32): 178-182.

7 结论和建议